

540 395

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 7 月 29 日 (29.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/063119 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 3/02, 3/12, H01G 4/12 C04B 35/49,

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016178

(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 17 日 (17.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-372783
2002 年 12 月 24 日 (24.12.2002) JP

会社内 Tokyo (JP). 丹羽 康夫 (NIWA, Yasuo) [JP/JP];
〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号
TDK株式会社内 Tokyo (JP). 渡辺 松巳 (WATAN-
ABE, Matsumi) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日
本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP).
野中 智明 (NONAKA, Tomoaki) [JP/JP]; 〒103-8272 東
京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会
社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 前田 均, 外 (MAEDA, Hitoshi et al.); 〒101-
0064 東京都千代田区猿楽町2丁目1番1号 桐山ビ
ル2階 前田・西出国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): TDK
株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8272
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐々木 洋
(SASAKI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区
日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo
(JP). 田中 均 (TANAKA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒103-8272
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式

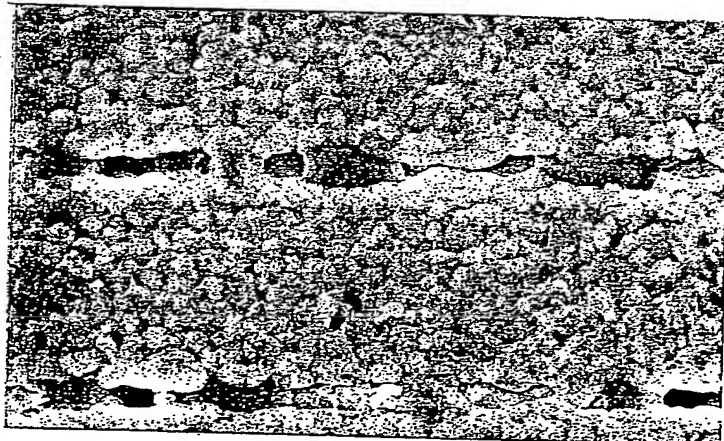
添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: DIELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION, ELECTRONIC DEVICE AND METHODS FOR PRODUCING THESE

(54) 発明の名称: 誘電体磁器組成物、電子部品およびこれらの製造方法

Hf : 0.05mol%



平均粒径=1.5 μm

A..AVERAGE PARTICLE DIAMETER = 1.5 μm

(57) Abstract: A dielectric porcelain composition
at least contains a main component including a
dielectric oxide having a composition represented
by the formula: $[(Ca_xSr_{1-x})O]_m[(Ti_yZr_{1-y-z}Hf_z)O_2]$,
a first sub-component including an Mn oxide and/or
an Al oxide, and a glass component. The symbols
m, x, y, and z in the above formula expressing the
composition molar ratio of dielectric oxide included
in the main component are respectively within the
following ranges: $0.90 \leq m \leq 1.04$, preferably
 $1.005 \leq m \leq 1.025$; $0.5 \leq x < 1$, preferably $0.6 \leq$
 $x \leq 0.9$; $0.01 \leq y \leq 0.10$ preferably, $0.02 \leq y \leq$
 0.07 ; $0 < z \leq 0.20$, preferably $0 < z \leq 0.10$.



(57) 要約:

$[(Ca_xSr_{1-x})O]_m[(Ti_yZr_{1-y-z}Hf_z)O_2]$ で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分と、Mn酸化物および／またはAl酸化物を含む第1副成分と、ガラス成分とを少なくとも含む誘電体磁器組成物である。主成分に含まれる式中の組成モル比を示す記号m、x、yおよびzが、 $0.90 \leq m \leq 1.04$ 、好ましくは $1.005 \leq m \leq 1.025$ 、 $0.5 \leq x < 1$ 、好ましくは $0.6 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.10$ 、好ましくは $0.02 \leq y \leq 0.07$ 、 $0 < z \leq 0.20$ 、好ましくは $0 < z \leq 0.10$ の関係にある。

明 細 書

誘電体磁器組成物、電子部品およびこれらの製造方法

技術分野

【0001】

本発明は、誘電体磁器組成物、電子部品およびこれらの製造方法に係り、さらに詳しくは、卑金属を内部電極とする積層セラミックコンデンサなどの電子部品に好適に用いられる非還元性の温度補償用誘電体磁器組成物に関する。

背景技術

【0002】

積層セラミックコンデンサは、電子部品として広く利用されており、1台の電子機器の中で使用される個数も多数にのぼる。積層セラミックコンデンサは、通常、内部電極層用のペーストと誘電体層用のペーストとを、シート法や印刷法等により積層し、同時焼成して製造される。

【0003】

ところで、従来の積層セラミックコンデンサ等に用いられる誘電体磁器材料は、還元性の雰囲気下で焼成すると還元され、半導体化するという性質を有している。このため内部電極の材料として、誘電体磁器材料の焼結する温度で熔融せず、かつ誘電体磁器材料を半導体化しない高い酸素分圧の下で焼成しても酸化されないPd等の貴金属が用いられていた。

【0004】

しかし、Pd等の貴金属は高価なため、積層セラミックコンデンサの低価格化を図る上での大きな妨げとなっている。そこで、内部電極材として、比較的安価なNiやNi合金等の卑金属の使用が主流となってきている。

【0005】

ところが、内部電極層の導電材として卑金属を用いる場合、大気中で焼成を行うと内部電極層が酸化してしまう。したがって、誘電体層と内部電極層との同時焼成を、還元性雰囲気中で行う必要がある。

【0006】

しかし、還元性雰囲気中で焼成すると、誘電体層が還元され絶縁抵抗が低くなってしまう。このため、非還元性の誘電体材料が提案されている。ところが、非還元性の誘電体材料を用いる積層セラミックコンデンサは、誘電体層の厚みを薄くすると（ $5\mu\text{m}$ 以下）、信頼性試験により絶縁抵抗（IR）が低下するという問題がある。

【0007】

また、静電容量の温度変化が少なく、つまり容量温度係数が小さく、かつ $-150\sim+150\text{ppm}/^\circ\text{C}$ の範囲で任意にコントロール可能な温度補償用誘電体磁器組成物の要求が高まり、このように制御可能な低温度係数のコンデンサを提供し得る磁器材料が必要となっている。

【0008】

なお、特許第2997236号公報に示すように、 1300°C 以下で焼結し、静電容量の温度係数が小さく、かつ $-15\sim+150\text{ppm}/^\circ\text{C}$ の範囲で任意に制御可能で、 25°C での絶縁抵抗が $1\times 10^{13}\Omega$ 以上で、比誘電率、誘電正接（ $\tan\delta$ ）の周波数依存性が少なく、絶縁体層を薄くしても絶縁抵抗の加速寿命時間が長く、高信頼性の非還元性誘電体磁器組成物が提案されている。この誘電体磁器組成物は、Niなどの卑金属を内部電極とする積層セラミックコンデンサに好ましく用いられる。

発明の開示

【0009】

しかしながら、本発明者等の実験によれば、前記特許文献1に記載の誘電体磁器組成物では、絶縁抵抗にばらつきがあり、絶縁抵抗不良率を低減することが困難であるということが判明した。

【0010】

本発明は、このような実情に鑑みて成され、本発明の目的は、Ni等の卑金属を内部電極とする積層セラミックコンデンサなどの誘電体層として好適に用いられ、 1300°C 以下で焼結可能であり、静電容量の温度係数が小さく、かつ $-15\sim+150\text{ppm}/^\circ\text{C}$ の範囲で任意に制御可能で、 25°C での絶縁抵抗

が $1 \times 10^{13} \Omega$ 以上で、比誘電率、誘電正接 ($\tan \delta$) の周波数依存性が少なく、絶縁体層を薄くしても絶縁抵抗の加速寿命時間が長く、しかも絶縁抵抗の不良率が低い高信頼性の非還元性誘電体磁器組成物を実現することである。

【0011】

また、本発明の他の目的は、上記の特性を持つ誘電体磁器組成物を誘電体層として有する積層セラミックコンデンサなどの電子部品と、それらの誘電体磁器組成物および電子部品を高い生産性で確実に製造するための製造方法とを提供することである。

【0012】

上記目的を達成するために、本発明に係る誘電体磁器組成物は、

$[(Ca_xSr_{1-x})O]_m[(Ti_yZr_{1-y-z}Hf_z)O_z]$ で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分と、

Mn酸化物および/またはAl酸化物を含む第1副成分と、

ガラス成分とを少なくとも含む誘電体磁器組成物であって、

前記主成分に含まれる式中の組成モル比を示す記号 m 、 x 、 y および z が、

$0.90 \leq m \leq 1.04$ 、好ましくは $1.005 \leq m \leq 1.025$ 、

$0.5 \leq x < 1$ 、好ましくは $0.6 \leq x \leq 0.9$ 、

$0.01 \leq y \leq 0.10$ 、好ましくは $0.02 \leq y \leq 0.07$ 、

$0 < z \leq 0.20$ 、好ましくは $0 < z \leq 0.10$ の関係にあることを特徴とする。

【0013】

本発明に係る誘電体磁器組成物は、基本的には、前記特許文献1と略同一の組成を有しているため、特許文献1と同様に、 1300°C 以下で焼結が可能であり、静電容量の温度係数が小さく、かつ $-15 \sim +150 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ の範囲で任意に制御可能で、 25°C での絶縁抵抗が $1 \times 10^{13} \Omega$ 以上で、比誘電率、誘電正接 ($\tan \delta$) の周波数依存性が少なく、絶縁体層を薄くしても絶縁抵抗の加速寿命時間が長く、高信頼性の非還元性誘電体磁器組成物を実現することができる。

【0014】

特に、本発明では、前記特許文献1と異なり、主成分中にHfを添加してあるため、Hfを添加していない組成物に比較して、焼結時の収縮曲線のカーブが緩やかになり、内部電極との同時焼成に際して、クラックやデラミネーションが発生し難くなる。また、主成分中にHfを添加してあるため、Hfを添加していない組成物に比較して、結晶粒の成長を抑制し、細かく均一な結晶を実現することができる。これらは、本発明者の実験により明らかになった。

【0015】

その結果、本発明によれば、クラック、デラミネーション、あるいは不均一な結晶による界面の不均一により生じる絶縁抵抗のばらつきを抑制することができる。

【0016】

なお、本発明において、主成分の組成式中のxの値が小さすぎると、静電容量および $\tan \delta$ の周波数依存性が大きくなる傾向にあり、大きすぎると、焼結性が低下する傾向にある。

【0017】

また、組成式中のyの値が小さすぎると、焼結性が低下する傾向にあり、大きすぎると、静電容量および $\tan \delta$ の周波数依存性が大きくなる傾向にある。

【0018】

さらに、組成式中のzの値が小さすぎると、静電容量および $\tan \delta$ の周波数依存性が大きくなる傾向にあり、大きすぎると、焼結性が低下する傾向にある。

【0019】

さらに、組成式中のmの値が小さすぎると、静電容量および $\tan \delta$ の周波数依存性が大きくなる傾向にあり、大きすぎると、1300°C以下の焼成温度では焼成し難くなる傾向にある。

【0020】

好ましくは、前記主成分100mol%に対して、前記Mn酸化物をMnOに換算して0.2～5mol%、さらに好ましくは0.2～3mol%、前記Al酸化物をAl₂O₃に換算して0.1～10mol%、さらに好ましくは0.1～5mol%含む。

【0021】

Mn 酸化物は、耐還元性付与剤および焼結助剤として添加される。その添加量が少なすぎると、焼結性が低下し、多すぎると誘電率および静電容量の温度係数の周波数依存性が大きくなると共に、 $\tan \delta$ の周波数依存性が大きくなっていく傾向にある。

【0022】

また、Al 酸化物の添加量が添加量が少なすぎると、絶縁抵抗および焼結性が低下し、多すぎると比誘電率が低下してくる傾向にある。

【0023】

好ましくは、前記主成分 100mol% に対して、V 酸化物を V_2O_5 に換算して 0～2.5mol% (ただし、0 は含まない)、さらに好ましくは 0.5～2.5mol% 含む。

【0024】

V 酸化物を添加することにより、IR 加速寿命を向上させることができる。その添加量が少なすぎると、IR 加速寿命の向上効果が得難くなる傾向にあり、多すぎると焼結性が低下してくる傾向にある。

【0025】

好ましくは、前記ガラス成分が、少なくとも SiO_2 を主成分として含む。

また、ガラス成分は、さらに、BaO と CaO とを含み、一般式 $(Ba, Ca)_x SiO_{2+x}$ で表される複合酸化物であることが、より好ましい。

【0026】

好ましくは、前記ガラス成分が、 $[(Ba_v Ca_{1-v})O]_w SiO_2$ (珪酸バリウム/カルシウム) であり、前記ガラス成分の組成式中の v 、 w がそれぞれ、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $0.5 \leq w \leq 4.0$ の範囲にあり、前記ガラス成分が、前記主成分 100mol% に対して、0.5～15mol%、さらに好ましくは 0.1～5mol% 含有する。さらに好ましくは、前記ガラス成分の組成式中の v 、 w は、 $0.5 \leq v \leq 1$ 、 $0.55 \leq w \leq 3.0$ の範囲である。

【0027】

前記ガラス成分の組成式中の v の値が小さすぎると、誘電体層を 5 μm 以下と

薄層化したときに、IR加速寿命が短くなってくる傾向にあり、 v の値が大きすぎると、焼結性が低下する傾向にある。

【0028】

ガラス成分は、焼結助剤として添加される。このガラス成分の添加量が少なすぎると、焼結性が低下する傾向にあり、多すぎると、焼結性を阻害する傾向にある。

【0029】

好ましくは、ScおよびYを含む希土類元素のうちの少なくとも1つを、前記主成分100モル%に対して、0.02～1.5mol%、さらに好ましくは0.10～1.0mol%含む。なお、希土類元素には、Sc、Yの他に、ランタノイド元素で構成される17元素が含まれる。

【0030】

好ましくは、Nb、Mo、Ta、WおよびMgの内の少なくとも1つを、前記主成分100モル%に対して、0.02～1.5mol%、さらに好ましくは0.10～1.0mol%含む。これらの元素は、前記の希土類元素と組み合わせて誘電体磁器組成物中に含有させても良い。その場合には、合計の含有量が、前記主成分100モル%に対して、0.02～1.5mol%、さらに好ましくは0.10～1.0mol%であることが好ましい。

【0031】

これらの元素（希土類元素含む）の酸化物を添加することにより、静電容量の温度係数および $\tan \delta$ の周波数依存性を抑制することができる。これらの酸化物の添加量が少なすぎると、静電容量の温度係数および $\tan \delta$ の周波数依存性の抑制効果が得難くなる傾向にあり、添加量が多すぎると、焼結温度が高くなる傾向にある。

【0032】

本発明に係る誘電体磁器組成物の製造方法は、
上記のいずれかに記載の誘電体磁器組成物を製造する方法であって、
前記誘電体磁器組成物の原料を準備する工程と、
前記原料（原料形態：酸化物、炭酸化物、液相合成粉等）を混合する工程と、

乾式合成法を用いて、前記混合された原料を一括に仮焼きして固相反応させ、仮焼物を得る工程と、

前記仮焼物を本焼成し、前記誘電体磁器組成物を得る工程とを有する。

【0033】

好ましくは、前記原料を混合する工程では、主成分、ガラス成分および副成分からなる混合物の平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下まで高分散混合することが望ましい。

【0034】

本発明の方法では、前記主成分に対するガラス成分および副成分の固溶を均一に促進することになり、本焼成での反応性が緩慢となり、急激な粒成長を抑制できる。これにより、結晶粒径が均一で細かく、 1300°C 以下の焼成温度で十分焼結するため、薄層化対応が可能となる。また、本発明の方法では、本焼成時における熱収縮時に、内部電極との応力が緩和されるため、クラック不良が低減する。

【0035】

好ましくは、前記仮焼物をバインダと混合して誘電体ペーストを準備し、この誘電体ペーストを本焼成し、その本焼成するための温度が 1300°C 以下である。

【0036】

好ましくは、前記仮焼物を本焼成した後得られる誘電体磁器組成物における結晶の平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1.5\mu\text{m}$ 以下、特に $1.0\mu\text{m}$ 以下である。

【0037】

結晶の平均粒径が大きすぎると、たとえば積層セラミックコンデンサにおける誘電体層を $5\mu\text{m}$ 以下程度に薄くした場合、IR加速寿命時間が短くなり、信頼性が低下してくる傾向にある。

【0038】

本発明に係る誘電体磁器組成物は、上記に記載の方法により製造されることが好ましい。

【0039】

本発明に係る電子部品は、誘電体層を有する電子部品であって、前記誘電体層が、上記のいずれかに記載の誘電体磁器組成物で構成してある。

【0040】

好ましくは、本発明に係る電子部品は、内部電極と誘電体層とが交互に積層してある積層セラミックコンデンサなどの電子部品である。

【0041】

好ましくは、前記内部電極が少なくともニッケルなどの卑金属を含有する。

【0042】

好ましくは、前記誘電体層における結晶の平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下である。

【0043】

本発明に係る電子部品の製造方法は、前記内部電極と誘電体層とを同時に 1300°C 以下で本焼成することを特徴とする。

図面の簡単な説明

【0044】

図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの断面図、

図2AはHf無添加の誘電体磁器組成物を用いたコンデンサの要部拡大写真、

図2BはHf添加の誘電体磁器組成物を用いたコンデンサの要部拡大写真、

図3はHf添加およびHf無添加の誘電体磁器組成物における本焼成時の熱収縮率(TMA)曲線を示すグラフ、

図4Aは液相法で得られる誘電体磁器組成物における $\tan\delta$ の温度依存性を示すグラフ、図4Bは本発明の実施例に係る固相法で得られる誘電体磁器組成物における $\tan\delta$ の温度依存性を示すグラフである。

発明を実施するための最良の態様

【0045】

以下、本発明を図面に示す実施形態に基づき詳細に説明する。

【0046】

積層セラミックコンデンサ

図1に示すように、本発明の一実施形態に係る電子部品としての積層セラミックコンデンサ1は、誘電体層2と内部電極層3とが交互に積層された構成のコン

デンサ素子本体 10 を有する。このコンデンサ素子本体 10 の両端部には、素子本体 10 の内部で交互に配置された内部電極層 3 と各々導通する一対の外部電極 4 が形成してある。コンデンサ素子本体 10 の形状に特に制限はないが、通常、直方体状とされる。また、その寸法にも特に制限はなく、用途に応じて適当な寸法とすればよいが、通常、 $(0.4 \sim 5.6 \text{ mm}) \times (0.2 \sim 5.0 \text{ mm}) \times (0.2 \sim 1.9 \text{ mm})$ 程度である。

【0047】

内部電極層 3 は、各端面がコンデンサ素子本体 10 の対向する 2 端部の表面に交互に露出するように積層してある。一対の外部電極 4 は、コンデンサ素子本体 10 の両端部に形成され、交互に配置された内部電極層 3 の露出端面に接続されて、コンデンサ回路を構成する。

【0048】

誘電体層 2

誘電体層 2 は、本発明の誘電体磁器組成物を含有する。

本発明の誘電体磁器組成物は、

$[(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{O}]_m[(\text{Ti}_y\text{Zr}_{1-y-z}\text{Hf}_z)\text{O}_2]$ で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分と、

Mn 酸化物および／または Al 酸化物を含む第 1 副成分と、

ガラス成分とを少なくとも含む。

【0049】

前記主成分に含まれる式中の組成モル比を示す記号 m 、 x 、 y および z は、

$0.90 \leq m \leq 1.04$ 、好ましくは $1.005 \leq m \leq 1.025$

$0.5 \leq x < 1$ 、好ましくは $0.6 \leq x \leq 0.9$ 、

$0.01 \leq y \leq 0.10$ 、好ましくは $0.02 \leq y \leq 0.07$ 、

$0 < z \leq 0.20$ 、好ましくは $0 < z \leq 0.10$ の関係にある。

【0050】

主成分の組成式中の x の値が小さすぎると、静電容量および $\tan \delta$ の周波数依存性が大きくなる傾向にあり、大きすぎると、焼結性が低下する傾向にある。

【0051】

また、組成式中の y の値が小さすぎると、焼結性が低下する傾向にあり、大きすぎると、静電容量および $\tan \delta$ の周波数依存性が大きくなる傾向にある。

【0052】

さらに、組成式中の z の値が小さすぎると、静電容量および $\tan \delta$ の周波数依存性が大きくなる傾向にあり、大きすぎると、焼結性が低下する傾向にある。

【0053】

さらに、組成式中の m の値が小さすぎると、静電容量および $\tan \delta$ の周波数依存性が大きくなる傾向にあり、大きすぎると、 1300°C 以下の焼成温度では焼成し難くなる傾向にある。

【0054】

好ましくは、前記主成分 $100\text{mol}\%$ に対して、 Mn 酸化物を MnO に換算して $0.2\sim 5\text{mol}\%$ 、さらに好ましくは $0.2\sim 3\text{mol}\%$ 、 Al 酸化物を Al_2O_3 に換算して $0.1\sim 10\text{mol}\%$ 、さらに好ましくは $0.1\sim 5\text{mol}\%$ 含む。

【0055】

Mn 酸化物は、耐還元性付与剤および焼結助剤として添加される。その添加量が少なすぎると、焼結性が低下し、多すぎると誘電率および静電容量の温度係数の周波数依存性が大きくなると共に、 $\tan \delta$ の周波数依存性が大きくなっていく傾向にある。

【0056】

また、 Al 酸化物の添加量が少なすぎると、絶縁抵抗および焼結性が低下し、多すぎると比誘電率が低下してくる傾向にある。

【0057】

好ましくは、前記主成分 $100\text{mol}\%$ に対して、 V 酸化物を V_2O_5 に換算して $0\sim 2.5\text{mol}\%$ （ただし、 0 は含まない）、さらに好ましくは $0.5\sim 2.5\text{mol}\%$ 含む。

【0058】

V 酸化物を添加することにより、 IR 加速寿命を向上させることができる。その添加量が少なすぎると、 IR 加速寿命の向上効果が得難くなる傾向にあり、多

すぎると焼結性が低下してくる傾向にある。

【0059】

好ましくは、前記ガラス成分が、少なくとも SiO_2 を主成分として含む。

また、ガラス成分は、さらに、 BaO と CaO とを含み、一般式 $(\text{Ba}, \text{Ca})_x \text{SiO}_{2+x}$ で表される複合酸化物であることが、より好ましい。

【0060】

好ましくは、ガラス成分が、 $[(\text{Ba}_v \text{Ca}_{1-v}) \text{O}]_w \text{SiO}_2$ （珪酸バリウム／カルシウム）であり、ガラス成分の組成式中の v 、 w がそれぞれ、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $0.5 \leq w \leq 4.0$ の範囲にあり、前記ガラス成分が、前記主成分100mol%に対して、 $0.5 \sim 15 \text{ mol}\%$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 5 \text{ mol}\%$ 含有する。さらに好ましくは、ガラス成分の組成式中の v 、 w は、 $0.5 \leq v \leq 1$ 、 $0.55 \leq w \leq 3.0$ の範囲である。

【0061】

ガラス成分の組成式中の v の値が小さすぎると、誘電体層を $5 \mu\text{m}$ 以下と薄層化したときに、IR加速寿命が短くなってくる傾向にあり、 v の値が大きすぎると、焼結性が低下する傾向にある。

【0062】

ガラス成分は、焼結助剤として添加される。このガラス成分の添加量が少なすぎると、焼結性が低下する傾向にあり、多すぎると、焼結性を阻害する傾向にある。

【0063】

好ましくは、 Sc および Y を含む希土類元素のうちの少なくとも1つを、主成分100mol%に対して、 $0.02 \sim 1.5 \text{ mol}\%$ 、さらに好ましくは $0.10 \sim 1.0 \text{ mol}\%$ 含む。なお、希土類元素には、 Sc 、 Y の他に、ランタノイド元素で構成される17元素が含まれる。

【0064】

好ましくは、 Nb 、 Mo 、 Ta 、 W および Mg の内の少なくとも1つを、主成分100mol%に対して、 $0.02 \sim 1.5 \text{ mol}\%$ 、さらに好ましくは $0.10 \sim 1.0 \text{ mol}\%$ 含む。これらの元素は、前記の希土類元素と組み合わせて誘

電体磁器組成物中に含有させても良い。その場合には、合計の含有量が、前記主成分100モル%に対して、0.02~1.5mol%、さらに好ましくは0.10~1.0mol%であることが好ましい。

【0065】

これらの元素（希土類元素含む）の酸化物を添加することにより、静電容量の温度係数および $\tan \delta$ の周波数依存性を抑制することができる。これらの酸化物の添加量が少なすぎると、静電容量の温度係数および $\tan \delta$ の周波数依存性の抑制効果が得難くなる傾向にあり、添加量が多すぎると、焼結温度が高くなる傾向にある。

【0066】

なお、図1に示す誘電体層2の積層数や厚み等の諸条件は、目的や用途に応じ適宜決定すればよい。また、誘電体層2は、結晶グレインと粒界相とで構成され、誘電体層2の結晶グレインの平均粒径は2 μm 以下であることが好ましい。この粒界相は、通常、誘電体材料あるいは内部電極材料を構成する材質の酸化物や、別途添加された材質の酸化物、さらには工程中に不純物として混入する材質の酸化物を成分とし、通常ガラスないしガラス質で構成されている。

【0067】

内部電極層3

内部電極層3に含有される導電材は、特に限定されないが、誘電体層2の構成材料が耐還元性を有するため、卑金属を用いることができる。導電材として用いる卑金属としては、NiまたはNi合金が好ましい。Ni合金としては、Mn, Cr, CoおよびAlから選択される1種以上の元素とNiとの合金が好ましく、合金中のNi含有量は95重量%以上であることが好ましい。なお、NiまたはNi合金中には、P, Fe, Mg等の各種微量成分が0.1重量%程度以下含まれていてもよい。

内部電極層の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよいが、通常、0.5~5 μm 、特に1~2.5 μm 程度であることが好ましい。

【0068】

外部電極4

外部電極 4 に含有される導電材は、特に限定されないが、通常、Cu や Cu 合金あるいは Ni や Ni 合金等を用いる。なお、Ag や Ag-Pd 合金等も、もちろん使用可能である。なお、本実施形態では、安価な Ni, Cu や、これらの合金を用いる。外部電極の厚さは用途等に応じて適宜決定されればよいが、通常、10～50 μm 程度であることが好ましい。

【0069】

積層セラミックコンデンサの製造方法

本発明の誘電体磁器組成物を用いた積層セラミックコンデンサは、従来の積層セラミックコンデンサと同様に、ペーストを用いた通常の印刷法やシート法によりグリーンチップを作製し、これを焼成した後、外部電極を印刷または転写して焼成することにより製造される。以下、製造方法について具体的に説明する。

【0070】

まず、誘電体層用ペースト、内部電極用ペースト、外部電極用ペーストをそれぞれ製造する。

【0071】

誘電体層用ペースト

誘電体層用ペーストは、誘電体原料と有機ビヒクルとを混練した有機系の塗料であってもよく、水系の塗料であってもよい。

【0072】

誘電体原料には、前述した本発明に係る誘電体磁器組成物の組成に応じ、主成分と副成分（ガラス成分含む）とを構成する原料が用いられる。なお、原料形態は、特に限定されず、主成分および副成分を構成する酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物が用いられ、それらの原料は、液相合成法により得られた粉体であっても良い。

【0073】

なお、焼成により酸化物になる化合物としては、例えば炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、有機金属化合物等が例示される。もちろん、酸化物と、焼成により酸化物になる化合物とを併用してもよい。誘電体原料中の各化合物の含有量は、焼成後に上記した誘電体磁器組成物の組成となるように決定すればよい。これらの原

料粉末は、本実施形態では、平均粒子径 $0.0005 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 程度のものが用いられる。

【0074】

有機ビヒクルとは、バインダを有機溶剤中に溶解したものであり、有機ビヒクルに用いられるバインダは、特に限定されず、エチルセルロース、ポリビニルブチラール等の通常の各種バインダから適宜選択すればよい。また、このとき用いられる有機溶剤も特に限定されず、印刷法やシート法等利用する方法に応じてテルピネオール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエン等の有機溶剤から適宜選択すればよい。

【0075】

また、水溶系塗料とは、水に水溶性バインダ、分散剤等を溶解させたものであり、水溶系バインダは、特に限定されず、ポリビニルアルコール、セルロース、水溶性アクリル樹脂、エマルジョン等から適宜選択すればよい。

【0076】

本実施形態では、主成分（母材）と副成分（添加材）とを液相法でビヒクルと混合してペースト一括調合するのではなく、固相法を採用している。すなわち、主成分原料と副成分原料とを高分散混合した後、乾燥させ、その後に一括仮焼し、その後に、ビヒクルと混合してペースト調合している。

【0077】

主成分原料と副成分原料との高分散混合は、たとえば主成分原料と副成分原料とに媒体として水を加え、16～40時間ボールミルなどで混合することにより行う。仮焼の条件は、特に限定されないが、たとえば $1100^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ で2～4時間の条件である。仮焼物はボールミルなどで湿式粉碎されて乾燥される。その後にペースト調合される。

【0078】

内部電極用ペースト、外部電極用ペースト

内部電極用ペーストは、上述した各種導電性金属や合金からなる導電材料あるいは焼成後に上述した導電材料となる各種酸化物、有機金属化合物、レジネート等と、上述した有機ビヒクルとを混練して調製される。また、外部電極用ペースト

トも、この内部電極用ペーストと同様にして調製される。

【0079】

上述した各ペーストの有機ビヒクルの含有量は、特に限定されず、通常の含有量、たとえば、バインダは1～5重量%程度、溶剤は10～50重量%程度とすればよい。また、各ペースト中には必要に応じて各種分散剤、可塑剤、誘電体、絶縁体等から選択される添加物が含有されても良い。

【0080】

印刷法を用いる場合は、誘電体ペーストおよび内部電極用ペーストをポリエチレンテレフタレート等の基板上に積層印刷し、所定形状に切断したのち基板から剥離することでグリーンチップとする。これに対して、シート法を用いる場合は、誘電体ペーストを用いてグリーンシートを形成し、この上に内部電極ペーストを印刷したのちこれらを積層してグリーンチップとする。

【0081】

次に、このグリーンチップを脱バインダ処理および焼成する。

【0082】

脱バインダ処理

脱バインダ処理は、通常の場合で行えばよいが、特に内部電極層の導電材としてNiやNi合金等の卑金属を用いる場合には、空気雰囲気において、昇温速度を5～300°C/時間、より好ましくは10～100°C/時間、保持温度を180～400°C、より好ましくは200～300°C、温度保持時間を0.5～24時間、より好ましくは5～20時間とする。

【0083】

本焼成

グリーンチップの焼成雰囲気は、内部電極層用ペースト中の導電材の種類に応じて適宜決定すればよいが、導電材としてNiやNi合金等の卑金属を用いる場合には、還元雰囲気とすることが好ましく、焼成雰囲気の酸素分圧を、好ましくは $10^{-10} \sim 10^{-3}$ Paとし、より好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ Pa ($10^{-5} \sim 10^{-12}$ atm)とする。焼成時の酸素分圧が低すぎると内部電極の導電材が異常焼結を起こして途切れてしまう傾向にあり、酸素分圧が高すぎると内部電極が酸

化される傾向にある。

【0084】

本焼成の保持温度は、 1300°C 以下、好ましくは $1000\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $1200\sim 1300^{\circ}\text{C}$ である。保持温度が低すぎると緻密化が不十分となる傾向にあり、保持温度が高すぎると内部電極の異常焼結による電極の途切れまたは内部電極材質の拡散により容量温度特性が悪化する傾向にある。

【0085】

これ以外の焼成条件としては、昇温速度を $50\sim 500^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、より好ましくは $200\sim 300^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、温度保持時間を $0.5\sim 8$ 時間、より好ましくは $1\sim 3$ 時間、冷却速度を $50\sim 500^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、より好ましくは $200\sim 300^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ とし、焼成雰囲気は還元性雰囲気とすることが望ましく、雰囲気ガスとしてはたとえば、窒素ガスと水素ガスとの混合ガスを加湿して用いることが望ましい。

【0086】

還元性雰囲気で焼成した場合は、コンデンサチップの焼結体にアニール（熱処理）を施すことが望ましい。

【0087】

アニール（熱処理）

アニールは誘電体層を再酸化するための処理であり、これにより絶縁抵抗を増加させることができる。アニール雰囲気の酸素分圧は、好ましくは 10^{-4}Pa 以上、より好ましくは $1\sim 10^{-3}\text{Pa}$ （ $10^{-5}\sim 10^{-3}\text{atm}$ ）である。酸素分圧が低すぎると誘電体層2の再酸化が困難となる傾向にあり、酸素分圧が高すぎると内部電極層3が酸化される傾向にある。

【0088】

アニールの際の保持温度は、 1150°C 以下、より好ましくは $500\sim 1100^{\circ}\text{C}$ である。保持温度が低すぎると誘電体層の再酸化が不十分となって絶縁抵抗が悪化し、その加速寿命も短くなる傾向がある。また、保持温度が高すぎると内部電極が酸化されて容量が低下するだけでなく、誘電体素地と反応してしまい、容量温度特性、絶縁抵抗およびその加速寿命が悪化する傾向がある。なお、

アニールは昇温行程および降温行程のみから構成することもできる。この場合には、温度保持時間はゼロであり、保持温度は最高温度と同義である。

【0089】

これ以外のアニール条件としては、温度保持時間を0～20時間、より好ましくは6～10時間、冷却速度を50～500°C/時間、より好ましくは100～300°C/時間とし、アニールの雰囲気ガスとしては、たとえば、窒素ガスを加湿して用いることが望ましい。

【0090】

なお、上述した焼成と同様に、前記脱バインダ処理およびアニール工程において、窒素ガスや混合ガスを加湿するためには、たとえばウェッター等を用いることができ、この場合の水温は5～75°Cとすることが望ましい。

【0091】

また、これら脱バインダ処理、焼成およびアニールは連続して行っても互いに独立して行っても良い。これらを連続して行う場合には、脱バインダ処理ののち冷却することなく雰囲気を変更し、続いて焼成の際の保持温度まで昇温して焼成を行い、続いて冷却してアニールの保持温度に達したら雰囲気を変更してアニール処理を行うことがより好ましい。一方、これらを独立して行う場合には、焼成に関しては脱バインダ処理時の保持温度まで窒素ガスあるいは加湿した窒素ガス雰囲気下で昇温したのち、雰囲気を変更してさらに昇温を続けることが好ましく、アニールの保持温度まで冷却したのちは、再び窒素ガスまたは加湿した窒素ガス雰囲気に変更して冷却を続けることが好ましい。また、アニールに関しては窒素ガス雰囲気下で保持温度まで昇温したのち雰囲気を変更しても良く、アニールの全工程を加湿した窒素ガス雰囲気としても良い。

【0092】

以上のようにして得られたコンデンサ焼成体に、たとえば、バレル研磨やサンドブラストにより端面研磨を施し、外部電極用ペーストを印刷または転写して焼成し、外部電極4を形成する。外部電極用ペーストの焼成条件は、たとえば、加湿した窒素ガスと水素ガスとの混合ガス中で600～800°Cにて10分～1時間程度とすることが好ましい。そして、必要に応じて外部電極4の表面にメッ

キ等により被覆層（パッド層）を形成する。

【0093】

このようにして製造された本実施形態のセラミックコンデンサ1は、はんだ付け等によってプリント基板上に実装され、各種電子機器に用いられる。

【0094】

なお、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々に改変することができる。

【0095】

たとえば、上述した実施形態では、本発明に係る電子部品として積層セラミックコンデンサを例示したが、本発明に係る電子部品としては、積層セラミックコンデンサに限定されず、上記組成の誘電体磁器組成物で構成してある誘電体層を有するものであれば何でもいい。

【0096】

次に、本発明の実施の形態をより具体化した実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。但し、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

【0097】

実施例1

まず、誘電体材料を作製するための出発原料として、それぞれ平均粒径0.1～1.5 μ mの主成分原料（SrCO₃、CaCO₃、TiO₂、ZrO₂、HfO₂）および副成分原料（ガラス成分含む）を用意した。副成分の原料には、炭酸塩（MnCO₃、BaCO₃）または酸化物（Al₂O₃、SiO₂、Y₂O₃など）を用いた。

【0098】

これらの原料を、焼成後の組成が下記の表1に示す組成となるように秤量した後、この原料に媒体として水を加えて16～40時間ボールミルで混合し、高分散混合を行った。その後に、この混合物を乾燥させ、その乾燥物を、1100°C～1300°Cおよび2～4時間の条件で仮焼した。その後に、得られた仮焼物をボールミルで湿式粉碎して乾燥させた。

【0099】

このようにして得られた乾燥後の誘電体原料 100 重量部と、アクリル樹脂 4.8 重量部と、塩化メチレン 40 重量部と、酢酸エチル 20 重量部と、ミネラルスピリット 6 重量部と、アセトン 4 重量部とをボールミルで混合してペースト化し、誘電体層用ペーストを得た。

【0100】

次いで、Ni 粒子 100 重量部と、有機ビヒクル（エチルセルロース 8 重量部をブチルカルビトール 92 重量部に溶解したもの） 40 重量部と、ブチルカルビトール 10 重量部とを 3 本ロールにより混練してペースト化し、内部電極層用ペーストを得た。

【0101】

次いで、Cu 粒子 100 重量部と、有機ビヒクル（エチルセルロース樹脂 8 重量部をブチルカルビトール 92 重量部に溶解したもの） 35 重量部およびブチルカルビトール 7 重量部とを混練してペースト化し、外部電極用ペーストを得た。

【0102】

次いで、上記誘電体層用ペーストを用いて PET フィルム上に、厚さ $7\mu\text{m}$ のグリーンシートを形成し、この上に内部電極層用ペーストを印刷したのち、PET フィルムからグリーンシートを剥離した。次いで、これらのグリーンシートと保護用グリーンシート（内部電極層用ペーストを印刷しないもの）とを積層、圧着してグリーンチップを得た。内部電極を有するシートの積層数は 4 層とした。

【0103】

次いで、グリーンチップを所定サイズに切断し、脱バインダ処理、焼成およびアニール（熱処理）を行って、積層セラミック焼成体を得た。脱バインダ処理は、昇温時間 $15^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、保持温度 280°C 、保持時間 8 時間、空気雰囲気で行った。また、焼成は、昇温速度 $200^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、保持温度 1280°C 、保持時間 2 時間、冷却速度 $300^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、加湿した $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 混合ガス雰囲気（酸素分圧は $2 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 内に調節）の条件で行った。アニールは、保持温度 900°C 、温度保持時間 9 時間、冷却速度 $300^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、加湿した N_2 ガス雰囲気（酸素分圧は $3.54 \times 10^{-2} \text{Pa}$ ）の条件で行った。なお、焼成およびアニールの際の雰囲気ガスの加湿には、水温を 35°C と

したウェッターを用いた。

【0104】

次いで、積層セラミック焼成体の端面をサンドブラストにて研磨したのち、外部電極用ペーストを端面に転写し、加湿した $N_2 + H_2$ 雰囲気中において、 $80^\circ C$ にて10分間焼成して外部電極を形成し、図1に示す構成の積層セラミックコンデンサのサンプルを得た。

【0105】

このようにして得られた各サンプルのサイズは、 $3.2\text{ mm} \times 1.6\text{ mm} \times 0.6\text{ mm}$ であり、内部電極層に挟まれた誘電体層の数は4、その厚さは $7\text{ }\mu\text{ m}$ であり、内部電極層の厚さは $2\text{ }\mu\text{ m}$ であった。各サンプルについて下記特性の評価を行った。

【0106】

比誘電率 (ϵ_r)、絶縁抵抗 (IR)

コンデンサのサンプルに対し、基準温度 $25^\circ C$ でデジタルLCRメータ (YHP社製4274A) にて、周波数 1 kHz 、入力信号レベル (測定電圧) 1 V rms の条件下で、静電容量を測定した。そして、得られた静電容量と、コンデンササンプルの電極寸法および電極間距離とから、比誘電率 (単位なし) を算出した。

その後、絶縁抵抗計 (アドバンテスト社製R8340A) を用いて、 $25^\circ C$ においてDC 50 V を、コンデンササンプルに60秒間印加した後の絶縁抵抗IRを測定した。結果を表2に示す。

静電容量の温度特性

コンデンサのサンプルに対し、LCRメータを用いて、 1 kHz 、 1 V の電圧での静電容量を測定し、基準温度を $20^\circ C$ としたとき、 $25 \sim 125^\circ C$ の温度範囲内で、温度に対する静電容量変化率が $-150 \sim +150\text{ ppm}/^\circ C$ を満足するかどうかを調べ、結果を表2に示す。

容量変化率 $\Delta C_{125}/C_{25}$ ($\text{ppm}/^\circ C$) は、下記式1により算出した。

【0107】

$$\Delta C_{125}/C_{25} = \{ (C_{125} - C_{25}) / C_{25} \} \times (1 / (125 -$$

25)) …式1。ただし、式1中、 C_{125} は 125°C における静電容量、 C_{25} は 25°C における静電容量を表す。

【0108】

高温負荷寿命（絶縁抵抗の加速寿命）

コンデンサのサンプルに対し、 200°C で $70\text{V}/\mu\text{m}$ の直流電圧の印加状態に保持し、抵抗（IR）が $2 \times 10^5 \Omega$ になるまでの時間を、高温負荷寿命として測定した。この高温負荷寿命は、10個のコンデンササンプルについて行い、平均寿命時間を測定することにより評価した。結果を表2に示す。

結晶平均粒径

コンデンササンプルを切断し、その断面の拡大写真を撮り、誘電体層を構成する結晶グレインの平均粒径を求めた。結果を表2に示す。なお、表1および表2に示す試料番号3に対応する実施例のコンデンササンプルの拡大断面写真を図2Bに示し、試料番号10に対応する比較例のコンデンササンプルの拡大断面写真を図2Aに示す。

【0109】

絶縁抵抗不良率

同じ組成の1000個のコンデンササンプルに対して、前記の絶縁抵抗の測定方法により絶縁抵抗を測定し、 $10^{10} \Omega$ 以下となるものを不良であるとし、その不良品の%割合を求めた。

表1

試料番号	主成分 [(Cax Sr1-x)O]m[(Ti y Zr1-y-z Hfz)O2] のmol比率										副成分1 主成分100molに対する mol%		ガラス成分 [(BavCal-v)O]wSiO2 mol比率				副成分2 主成分100molに対する mol%	
	x	1-x	y	1-y-z	z	m	MnO	Al2O3	v	1-v	w	1-w	v	1-v	w	1-w	添加量 mol%	添加量
※1	0.4	0.6	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	3	-
2	0.5	0.5	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	3	-
3	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	3	-
4	0.9	0.1	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	3	-
※5	1.0	0.0	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	3	-
※6	0.7	0.3	0	0.95	0.05	1	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	3	-
7	0.7	0.3	0.01	0.94	0.05	1	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	3	-
8	0.7	0.3	0.1	0.85	0.05	1	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	3	-
※9	0.7	0.3	0.11	0.84	0.05	1	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	3	-
※10	0.7	0.3	0.05	0.95	0.00	1	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	3	-
11	0.7	0.3	0.05	0.94	0.01	1	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	3	-
12	0.7	0.3	0.05	0.75	0.20	1	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	3	-
※13	0.7	0.3	0.05	0.73	0.22	1	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	3	-
※14	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	0.8	1	0.5	0.5	0.5	0.8	0.5	0.5	0.5	1	0.5	3	-
15	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	0.9	1	0.5	0.5	0.5	0.9	0.5	0.5	0.5	1	0.5	3	-
16	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1.04	1	0.5	0.5	0.5	1.04	0.5	0.5	0.5	1	0.5	3	-
※17	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1.05	1	0.5	0.5	0.5	1.05	0.5	0.5	0.5	1	0.5	3	-
※18	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	3	-
19	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.2	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	3	-
20	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	5	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	3	-
※21	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	6	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	3	-
※22	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.05	0.5	0.5	1	0.05	0.5	0.5	1	0.05	3	-
23	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.1	0.5	0.5	1	0.1	0.5	0.5	1	0.1	3	-
24	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	10	0.5	0.5	1	10	0.5	0.5	1	10	3	-
※25	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	11	0.5	0.5	1	11	0.5	0.5	1	11	3	-

表 2

試料番号	電気特性					
	誘電率 ϵ	絶縁抵抗 $I R (\Omega)$	容量変化率 $\Delta C / C (\text{ppm}/^\circ\text{C})$	加速寿命 (h)	結晶平均粒径 (μm)	注) 絶縁抵抗不良率 (%)
※1	33	2×10^{13}	+45	250	1.7	0.0
2	35	9×10^{13}	+3	260	1.5	0.0
3	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
4	36	9×10^{13}	+6	265	1.5	0.0
※5	14	2×10^9	+3	20	0.9	—
※6	16	3×10^9	+3	19	0.9	—
7	35	3×10^{13}	+8	275	1.4	0.0
8	36	5×10^{13}	+10	270	1.6	0.0
※9	40	3×10^{13}	+44	250	0.9	0.0
※10	35	3×10^{13}	+41	30	0.9	2.0
11	36	9×10^{13}	+5	265	1.4	0.0
12	36	6×10^{13}	+7	270	1.5	0.0
※13	15	2×10^9	+3	25	0.9	—
※14	39	3×10^{13}	+50	235	1	0.0
15	38	9×10^{13}	+5	270	1.4	0.0
16	35	9×10^{13}	+5	265	1.5	0.0
※17	15	5×10^9	+3	25	0.9	—
※18	33	7×10^9	+9	10	1.3	—
19	38	9×10^{13}	+5	280	1.6	0.0
20	36	5×10^{13}	+5	280	1.6	0.0
※21	36	8×10^{13}	+50	20	1.5	0.0
※22	33	9×10^9	+9	10	1.3	—
23	37	9×10^{13}	+3	270	1.5	0.0
24	38	8×10^{13}	+9	270	1.4	0.0
※25	20	8×10^{13}	+4	260	0.9	0.0

※範囲外を示す

注) 絶縁抵抗不良率は、 $n=1000$ 中、 10^{-10} 以下を不良とする

なお、表 1 および 2 において、試料番号の数字に*を付けてあるものが、本発明の好ましい組成範囲を外れている試料番号を示す。他の表でも同様である。

【0 1 1 0】

評価 1

表 1 および表 2 に示すように、試料番号 1～5 を比較することで、 $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{O}] \cdot [(\text{Ti}_y\text{Zr}_{1-y-z}\text{Hf}_z)\text{O}_2]$ で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分において、 $0.5 \leq x < 1$ 、好ましくは $0.6 \leq x \leq 0.9$ の場合に、誘電率および絶縁抵抗が大きく、容量変化率が小さく、加速寿命が長く、結晶平均粒径が小さく、絶縁抵抗不良率が低いことが確認できた。

【0111】

また、表1および表2に示すように、試料番号6～9を比較することで、
 $[(Ca_xSr_{1-x})O]_m[(Ti_yZr_{1-y-z}Hf_z)O_2]$ で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分において、 $0.01 \leq y \leq 0.10$ 、好ましくは $0.02 \leq y \leq 0.07$ の場合に、誘電率および絶縁抵抗が大きく、容量変化率が小さく、加速寿命が長く、絶縁抵抗不良率が低いことが確認できた。

【0112】

また、表1および表2に示すように、試料番号10～13を比較することで、
 $[(Ca_xSr_{1-x})O]_m[(Ti_yZr_{1-y-z}Hf_z)O_2]$ で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分において、 $0 < z \leq 0.20$ 、好ましくは $0 < z \leq 0.10$ の場合に、誘電率および絶縁抵抗が大きく、容量変化率が小さく、加速寿命が長く、絶縁抵抗不良率が低いことが確認できた。

【0113】

また、表1および表2に示すように、試料番号14～17を比較することで、
 $[(Ca_xSr_{1-x})O]_m[(Ti_yZr_{1-y-z}Hf_z)O_2]$ で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分において、 $0.90 \leq m \leq 1.04$ の場合に、誘電率および絶縁抵抗が大きく、容量変化率が小さく、加速寿命が長く、絶縁抵抗不良率が低いことが確認できた。

【0114】

また、表1および表2に示すように、試料番号18～21を比較することで、主成分100mol%に対して、Mn酸化物をMnOに換算して0.2～5mol%、さらに好ましくは0.2～3mol%含ませる場合に、誘電率および絶縁抵抗が大きく、容量変化率が小さく、加速寿命が長く、絶縁抵抗不良率が低いことが確認できた。

【0115】

また、表1および表2に示すように、試料番号22～25を比較することで、主成分100mol%に対して、Al酸化物をAl₂O₃に換算して0.1～10mol%、さらに好ましくは0.1～5mol%含ませる場合に、誘電率および絶縁抵抗が大きく、容量変化率が小さく、加速寿命が長く、絶縁抵抗不良率が低

いことが確認できた。

【0116】

さらに、表1および表2に示す試料番号3に対応する実施例のコンデンササンプルの拡大断面写真を示す図2Bと、試料番号10に対応する比較例のコンデンササンプルの拡大断面写真を示す図2Aとを比較して分かるように、主成分中にHfを添加することにより、平均結晶粒径が小さくなることが確認できた。

【0117】

また、表1および表2に示す試料番号3に対応する実施例のコンデンササンプルにおける図3に示す焼結時の収縮(TMA)曲線のカーブBと、試料番号10に対応する比較例のコンデンササンプルにおける図3に示す焼結時のTMA曲線のカーブAとを比較することで、次のことも判明した。すなわち、主成分中にHfを添加することで、Hfを添加していない組成物に比較して、焼結時の収縮曲線のカーブが緩やかになり、内部電極との同時焼成に際して、クラックやデラミネーションが発生し難くなる。また、主成分中にHfを添加することで、Hfを添加していない組成物に比較して、結晶粒の成長を抑制し、細かく均一な結晶を実現することができる。これは図2に示す結果とも合致している。

【0118】

その結果、本発明によれば、クラック、デラミネーション、あるいは不均一な結晶による界面の不均一により生じる絶縁抵抗のばらつきを抑制することができると考えられる。このことは、表1および表2に示す結果からも明らかである。

【0119】

実施例2

焼成後の組成が下記の表3に示す組成となるように秤量した以外は、実施例1と同様にしてコンデンササンプルを作製し、実施例1と同様な評価を行った。結果を表4に示す。

表3

試料番号	主成分 [(Ca _x Sr _{1-x})O] _m [(Ti _y Zr _{1-y-z} Hf _z)O ₂] のmol比率							副成分1 主成分100molに対する mol%				ガラス成分 [(Ba _v Ca _{1-v})O] _w SiO ₂ mol比率				副成分2 主成分100molに対する mol%	
	x	l-x	y	l-y-z	z	m	MnO	Al ₂ O ₃	v	l-v	w	添加量 mol%	添加物	添加量			
26	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0	1	1	3	-	-			
27	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0.1	0.9	1	3	-	-			
28	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	1	0	1	3	-	-			
※29	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0.5	0.5	0.4	3	-	-			
30	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0.5	0.5	0.5	3	-	-			
31	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0.5	0.5	0.5	3	-	-			
※32	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0.5	0.5	4	3	-	-			
※33	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0.5	0.5	4.1	3	-	-			
34	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0.5	0.5	1	0.4	-	-			
35	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	-	-			
※36	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0.5	0.5	1	15	-	-			
												16	-	-			

表 4

試料番号	電気特性					
	誘電率 ϵ	絶縁抵抗 IR (Ω)	容量変化率 $\Delta C/C$ (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)	加速寿命 (h)	結晶平均粒径 (μm)	注) 絶縁抵抗不良率 (%)
26	37	9×10^{13}	+3	200	1.9	0.0
27	37	6×10^{13}	+5	250	1.7	0.0
28	37	5×10^{13}	+5	250	1.5	0.0
※29	15	6×10^9	+3	30	0.9	—
30	35	7×10^{13}	+7	245	1.6	0.0
31	33	2×10^{13}	+7	230	1.6	0.0
※32	21	6×10^9	+12	25	0.9	—
※33	10	1×10^9	+3	10	0.8	—
34	35	2×10^{13}	+10	240	1	0.0
35	37	5×10^{13}	+10	275	1.5	0.0
※36	18	5×10^9	+3	10	2	—

評価 2

表 3 および表 4 に示すように、試料番号 26～28 を比較することで、主成分に添加することが好ましいガラス成分としての $[(\text{Ba}_v\text{Ca}_{1-v})\text{O}]_w\text{SiO}_2$ において、 $0 \leq v \leq 1$ の範囲で、誘電率および絶縁抵抗が大きく、容量変化率が小さく、加速寿命が長く、絶縁抵抗不良率が低いことが確認できた。

【0120】

また、表 3 および表 4 に示すように、試料番号 29～32 を比較することで、主成分に添加することが好ましいガラス成分としての $[(\text{Ba}_v\text{Ca}_{1-v})\text{O}]_w\text{SiO}_2$ において、 $0.5 \leq w \leq 4.0$ の範囲で、誘電率および絶縁抵抗が大きく、容量変化率が小さく、加速寿命が長く、絶縁抵抗不良率が低いことが確認できた。

【0121】

また、表 3 および表 4 に示すように、試料番号 33～36 を比較することで、ガラス成分が、主成分 100mol% に対して、0.5～15mol% 含有させる場合に、誘電率および絶縁抵抗が大きく、容量変化率が小さく、加速寿命が長く、絶縁抵抗不良率が低いことが確認できた。

【 0 1 2 2 】

実施例 3

焼成後の組成が下記の表 5 に示す組成となるように秤量した以外は、実施例 1 と同様にしてコンデンササンプルを作製し、実施例 1 と同様な評価を行った。結果を表 6 に示す。

表 5

試料番号	主成分 [(Cax Srl-x)O]m[(Tiy Zrl-y-z Hfz)O2] のmol比率										副成分1 主成分100molに対する mol%			ガラス成分 [(BavCal1-v)O]wSiO2 mol比率				副成分2 主成分100molに対する mol%	
	x	l-x	y	l-y-z	z	m	l-m	z	l-y-z	z	MnO	Al2O3	v	l-v	w	添加量 mol%	添加物	添加量 mol%	
※37	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.05	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1	3	Mg	0.01	
38	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.05	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1	3	Mg	0.02	
39	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.05	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1	3	Mg	0.5	
40	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.05	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1	3	Mg	1.5	
※41	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.05	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1	3	Mg	2	
42	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.05	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1	3	Sc	0.5	
43	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.05	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1	3	Y	0.5	
44	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.05	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1	3	La	0.5	
45	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.05	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1	3	Ce	0.5	
46	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.05	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1	3	Pr	0.5	
47	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.05	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1	3	Nd	0.5	
48	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.05	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1	3	Sm	0.5	
49	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.05	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1	3	Eu	0.5	
50	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.05	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1	3	Gd	0.5	
51	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.05	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1	3	Tb	0.5	
52	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.05	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1	3	Dy	0.5	
53	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.05	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1	3	Ho	0.5	
54	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.05	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1	3	Er	0.5	
55	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.05	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1	3	Tm	0.5	
56	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.05	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1	3	Yb	0.5	
57	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.05	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1	3	Lu	0.5	
58	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.05	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1	3	Nb	0.5	
59	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.05	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1	3	Mo	0.5	
60	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.05	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1	3	Ta	0.5	
61	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.05	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1	3	W	0.5	

※試料番号 51-61

※範囲外を示す

表 6

試料番号	電気特性					
	誘電率 ϵ	絶縁抵抗 $I R (\Omega)$	容量変化率 $\Delta C / C (\text{ppm}/^\circ\text{C})$	加速寿命 (h)	結晶平均粒径 (μm)	注) 絶縁抵抗不良率 (%)
※37	18	4×10^9	+3	10	0.8	-
38	33	2×10^{13}	+10	220	0.9	0.0
39	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
40	38	9×10^{13}	+3	230	0.9	0.0
※41	38	9×10^{13}	+45	240	1.5	0.0
42	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
43	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
44	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
45	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
46	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
47	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
48	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
49	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
50	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
51	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
52	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
53	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
54	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
55	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
56	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
57	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
58	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
59	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
60	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
61	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0

評価 3

表 5 および表 6 に示すように、試料番号 37～41 を比較することで、主成分 100 モル% に対して、Mg を 0.02～1.5 mol%、さらに好ましくは 0.10～1.0 mol% 含ませる場合に、誘電率および絶縁抵抗が大きく、容量変化率が小さく、加速寿命が長く、絶縁抵抗不良率が低いことが確認できた。

【0123】

また、表 5 および表 6 に示すように、試料番号 37～61 を比較することで、Mg の代わりに、Nb、Mo、Ta および W の内の少なくとも 1 つ、あるいは、Sc および Y を含む希土類元素のうちの少なくとも 1 つを含ませた場合 (Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb および Lu のうちの少なくとも 1 つを含ませた場合) でも、Mg を含ませる場合と同等の効果が得られることが確認できた。

【 0 1 2 4 】

実施例 4

焼成後の組成が下記の表 7 に示す組成となるように秤量した以外は、実施例 1 と同様にしてコンデンササンプルを作製し、実施例 1 と同様な評価を行った。結果を表 8 に示す。

表 7

試料番号	主成分 [(Cax Sr1-x)O]m[(Tiy Zr1-y-z Hfz)O2] のmol比率										副成分1 主成分100molに対する mol%			ガラス成分 [(BavCal-v)O]wSiO2 mol比率			添加量 mol%		副成分2 主成分100molに対する mol%		添加量
	x	1-x	y	1-y-z	z	m	n	0	1203	v	1-v	w	添加物	添加量	1-v	0	1	3	添加物	添加量	
62	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1.000	1	0.5	0.5	0.5	0.5	1	-	3	0.5	0.5	1	3	-	-	-
63	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1.005	1	0.5	0.5	0.5	0.5	1	-	3	0.5	0.5	1	3	-	-	-
64	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1.015	1	0.5	0.5	0.5	0.5	1	-	3	0.5	0.5	1	3	-	-	-
65	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1.025	1	0.5	0.5	0.5	0.5	1	-	3	0.5	0.5	1	3	-	-	-
66	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1.040	1	0.5	0.5	0.5	0.5	1	-	3	0.5	0.5	1	3	-	-	-

表 8

試料番号	電気特性					
	誘電率 ϵ	絶縁抵抗 IR (Ω)	容量変化率 $\Delta C/C$ (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)	加速寿命 (h)	結晶平均粒径 (μm)	注) 絶縁抵抗不良率 (%)
62	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
63	39	1×10^{14}	+2	290	1.1	0.0
64	42	3×10^{14}	+1	305	0.8	0.0
65	39	1×10^{14}	+2	290	1.1	0.0
66	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0

評価 4

表 7 および表 8 に示すように、試料番号 62～66 を比較することで、 $[(Ca_xSr_{1-x})O]_m[(Ti_yZr_{1-y-z}Hf_z)O_2]$ で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分において、特に、 $1.005 \leq m \leq 1.025$ の場合に、誘電率および絶縁抵抗がさらに大きく、容量変化率がさらに小さく、加速寿命がさらに長く、結晶平均粒径が小さく、絶縁抵抗不良率が低いことが確認できた。

【0125】

実施例 5

焼成後の組成が下記の表 9 に示す組成となるように秤量した以外は、実施例 1 と同様にしてコンデンササンプルを作製し、実施例 1 と同様な評価を行った。結果を表 9 に示す。

表 9

試料番号	主成分 [(Cax Sr1-x)O]m[(Ti y Zr1-y-z Hfz)O2] のmol比率						副成分1 主成分100molに対する mol%				ガラス成分 [(BavCa1-v)O]wSiO2 mol比率				添加量 mol%		副成分2 主成分100molに対する mol%	
	x	1-x	y	1-y-z	z	m	MnO	Al2O3	V2O5	v	1-v	w	1-v	w	添加物	添加量		
3	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0	0.5	0.5	1	0.5	0.5	3	-		
67	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	3	-		
68	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	2.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	3	-		
※69	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	3.0	0.5	0.5	1	0.5	0.5	3	-		

表 1 0

試料番号	電気特性					
	誘電率 ϵ	絶縁抵抗 I R (Ω)	容量変化率 $\Delta C / C$ (ppm/ $^{\circ}$ C)	加速寿命 (h)	結晶平均粒径 (μ m)	注) 絶縁抵抗不良率 (%)
3	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
67	38	6×10^{13}	+3	295	1.4	0.0
68	37	1×10^{13}	+5	305	1.2	0.0
※69	20	1×10^9	+4	50	0.9	-

評価 5

表 9 および表 1 0 に示すように、試料番号 3, 6 7 ~ 6 9 を比較することで、V 酸化物を 0 ~ 2. 5 m o l %, さらに好ましくは 0. 5 ~ 2. 5 m o l % 含ませる場合に、誘電率および絶縁抵抗が大きく、容量変化率が小さく、加速寿命が長く、絶縁抵抗不良率が低いことが確認できた。特に、V 酸化物を 0. 5 ~ 2. 5 m o l % 含ませる場合には、加速寿命が良好な結果となった。

【 0 1 2 6 】

実施例 6

実施例 1 における試料番号 3 の組成において、表 1 1 に示すように、本焼成温度を 1 2 2 0 $^{\circ}$ C ~ 1 3 3 0 $^{\circ}$ C の範囲で変化させた以外は、実施例 1 と同様にしてコンデンササンプルを作製し、実施例 1 と同様な評価を行った。結果を表 1 1 に示す。なお、本実施例では、コンデンササンプルに対して、1 4 0 $^{\circ}$ C、2 0 H z の条件で、L C R メータにより誘電損失 ($\tan \delta$) の測定も行った。また、コンデンサのサンプルについて、 $\tan \delta$ の温度依存性を測定した結果を図 4 B に示す。

表 1 1

試料番号	焼成温度 T (°C)	誘電率 ϵ	絶縁抵抗 IR (Ω)	容量変化率 $\Delta C/C$ (ppm/°C)	加速寿命 (h)	結晶平均粒径 (μm)	絶縁抵抗不良率 (%)	20Hz、140°Cでの $\tan \delta$
70	1220	33	2×10^{13}	+3	290	0.9	0.0	1.1
71	1260	36	9×10^{13}	+4	265	1.5	0.0	1.1
72	1300	45	1×10^{14}	+5	270	1.6	0.0	0.9
73	1330	52	1×10^{10}	+10	20	2.6	0.0	0.7

表 1 2

試料番号	焼成温度 T (°C)	誘電率 ϵ	絶縁抵抗 $I R$ (Ω)	容量変化率 $\Delta C/C$ (ppm/°C)	加速寿命 (h)	結晶平均粒径 (μm)	注) 絶縁抵抗不良率 (%)	20Hz、140°Cでの $\tan \delta$
74	1220	24	2×10^{11}	+18	150	0.9	0.0	2.4
75	1260	32	5×10^{12}	+10	210	1.8	0.0	2.2
76	1300	38	9×10^{13}	+3	9	3.2	10.0	2.0

参考例 1

固相法ではなく、液相法により、誘電体ペーストを一括調合した以外は、実施例 6 における試料番号 70～72 と同じように、 $1220^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ の焼成温度で本焼成した以外は、実施例 6 と同様にしてコンデンササンプルを作製し、実施例 6 と同様な評価を行った。結果を表 12 に示す。また、コンデンサのサンプルについて、 $\tan \delta$ の温度依存性を測定した結果を図 4A に示す。

【0127】

評価 6

表 11 に示すように、本実施例では、 1300°C 以下の焼成温度で十分焼結するため、薄層化対応が可能となることが確認できた。

【0128】

また、表 11 と表 12 とを比較、および図 4B と図 4A とを比較して分かるように、液相法ではなく、固相法により誘電体ペーストを作製することで、誘電率および絶縁抵抗を向上させ、容量変化率を低減し、加速寿命を向上させ、 140°C における $\tan \delta$ を低下させることができることが確認できた。

【0129】

参考例 2

実施例 1 における試料番号 10 (Hf 添加無し) の組成において、固相法ではなく、液相法により、誘電体ペーストを一括調合した以外は、実施例 1 における試料番号 10 と同様にしてコンデンササンプルを作製し、実施例 1 と同様な評価を行った。結果を表 13 に示す。なお、本実施例では、コンデンササンプルの誘電体層に対して、X線分析も行い、表 13 に示すように、誘電体層における各元素の分散性を示す CV 値 (変動係数) も測定した。

【0130】

CV 値は、誘電体層における各元素の X 線強度分布から標準偏差 $D(x)$ を求め、その標準偏差 $D(x)$ を、各元素の X 線強度分布の期待値 $E(x)$ で割り算した値として定義される。この CV 値が小さいほど、分散性が良好である。

【0131】

実施例 7

実施例 1 における試料番号 3 (H f 添加有り) の組成のコンデンササンプルについて、参考例 2 と同様にして、誘電体層における各元素の分散性を示す C V 値 (変動係数) を測定した。結果を表 1 3 に示す。

表 1 3

試料番号	電気特性					分散性 (CV値)								
	誘電率 ϵ	絶縁抵抗 I R (Ω)	容量変化率 $\Delta C/C$ (ppm/°C)	加速寿命 (h)	結晶平均粒径 (μ m)		⑤ 絶縁抵抗不良率 (%)							
77	35	3×10^{13}	+41	30	0.9	2.0	Ca	Sr	Ti	Zr	Ba	Si	Mn	Al
							0.191	0.199	0.677	0.186	0.715	0.455	0.425	0.653
3	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0	0.145	0.151	0.402	0.177	0.502	0.219	0.351	0.418

評価 7

表 1 3 において、試料番号 7 7 と試料番号 3 とを比較して分かるように、主成分に対して H f 添加（試料番号 3）し、しかも液相法（試料番号 7 7）ではなく、固相法（試料番号 3）を採用することで、各元素（C a, S r, T i, Z r, B a, S i, M n, A l）の分散性が向上することが確認できた。また、実施例である試料番号 3 では、絶縁抵抗および加速寿命が向上し、絶縁抵抗不良率が低減できることも確認できた。

【 0 1 3 2 】

以上説明してきたように、本発明によれば、N i 等の卑金属を内部電極とする積層セラミックコンデンサなどの誘電体層として好適に用いられ、 1300°C 以下で焼結可能であり、静電容量の温度係数が小さく、かつ $-15 \sim +150 \text{ p p m }/^{\circ}\text{C}$ の範囲で任意に制御可能で、 25°C での絶縁抵抗が $1 \times 10^{13} \Omega$ 以上で、比誘電率、誘電正接（ $\tan \delta$ ）の周波数依存性が少なく、絶縁体層を薄くしても絶縁抵抗の加速寿命時間が長く、しかも絶縁抵抗の不良率が少ない高信頼性の非還元性誘電体磁器組成物を実現することができる。

請 求 の 範 囲

1. $[(Ca_xSr_{1-x})O]_m[(Ti_yZr_{1-y-z}Hf_z)O_2]$ で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分と、

Mn 酸化物および／または Al 酸化物を含む第 1 副成分と、

ガラス成分とを少なくとも含む誘電体磁器組成物であって、

前記主成分に含まれる式中の組成モル比を示す記号 m 、 x 、 y および z が、

$$0.90 \leq m \leq 1.04$$

$$0.5 \leq x < 1$$

$$0.01 \leq y \leq 0.10$$

$0 < z \leq 0.20$ の関係にあることを特徴とする誘電体磁器組成物。

2. 前記主成分 100mol% に対して、前記 Mn 酸化物を MnO に換算して 0.2～5mol%、前記 Al 酸化物を Al_2O_3 に換算して 0.1～1.0mol% 含むことを特徴とする請求項 1 に記載の誘電体磁器組成物。

3. 前記主成分 100mol% に対して、V 酸化物を V_2O_5 に換算して 0～2.5mol% (ただし、0 は含まない) 含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の誘電体磁器組成物。

4. 前記ガラス成分が、少なくとも SiO_2 を主成分として含む請求項 1～3 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物。

5. 前記ガラス成分が、 $[(Ba_vCa_{1-v})O]_wSiO_2$ で表され、前記ガラス成分の組成式中の v 、 w がそれぞれ、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $0.5 \leq w \leq 4.0$ の範囲にあり、前記ガラス成分が、前記主成分 100mol% に対して、0.5～1.5mol% 含有する請求項 1～4 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物。

6. Sc および Y を含む希土類元素のうちの少なくとも 1 つを、前記主成分 100mol% に対して、0.02～1.5mol% 含む請求項 1～5 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物。

7. Nb、Mo、Ta、W および Mg の内の少なくとも 1 つを、前記主成分 100mol% に対して、0.02～1.5mol% 含む請求項 1～6 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物。

8. 前記主成分に含まれる式中の組成モル比を示す記号 m が、
1. $0.05 \leq m \leq 1.025$ である請求項1～7のいずれかに記載の誘電体磁器組成物。
9. 請求項1～8のいずれかに記載の誘電体磁器組成物を製造する方法であって、
前記誘電体磁器組成物の原料を準備する工程と、
前記原料を混合する工程と、
乾式合成法を用いて、前記混合された原料を一括に仮焼きして固相反応させ、仮焼物を得る工程と、
前記仮焼物を本焼成し、前記誘電体磁器組成物を得る工程とを有する誘電体磁器組成物の製造方法。
10. 誘電体層を有する電子部品であって、
前記誘電体層が、請求項1～8のいずれかに記載の誘電体磁器組成物で構成してあることを特徴とする電子部品。
11. 内部電極と誘電体層とが交互に積層してある電子部品であって、
前記誘電体層が、請求項1～8のいずれかに記載の誘電体磁器組成物で構成してあることを特徴とする電子部品。
12. 前記内部電極が少なくともニッケルを含有する請求項11に記載の電子部品。
13. 前記誘電体層における結晶の平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下である請求項11または12に記載の電子部品。
14. 請求項11～13のいずれかに記載の電子部品を製造する方法であって、
前記内部電極と誘電体層とを同時に 1300°C 以下で本焼成することを特徴とする電子部品の製造方法。

FIG. 1

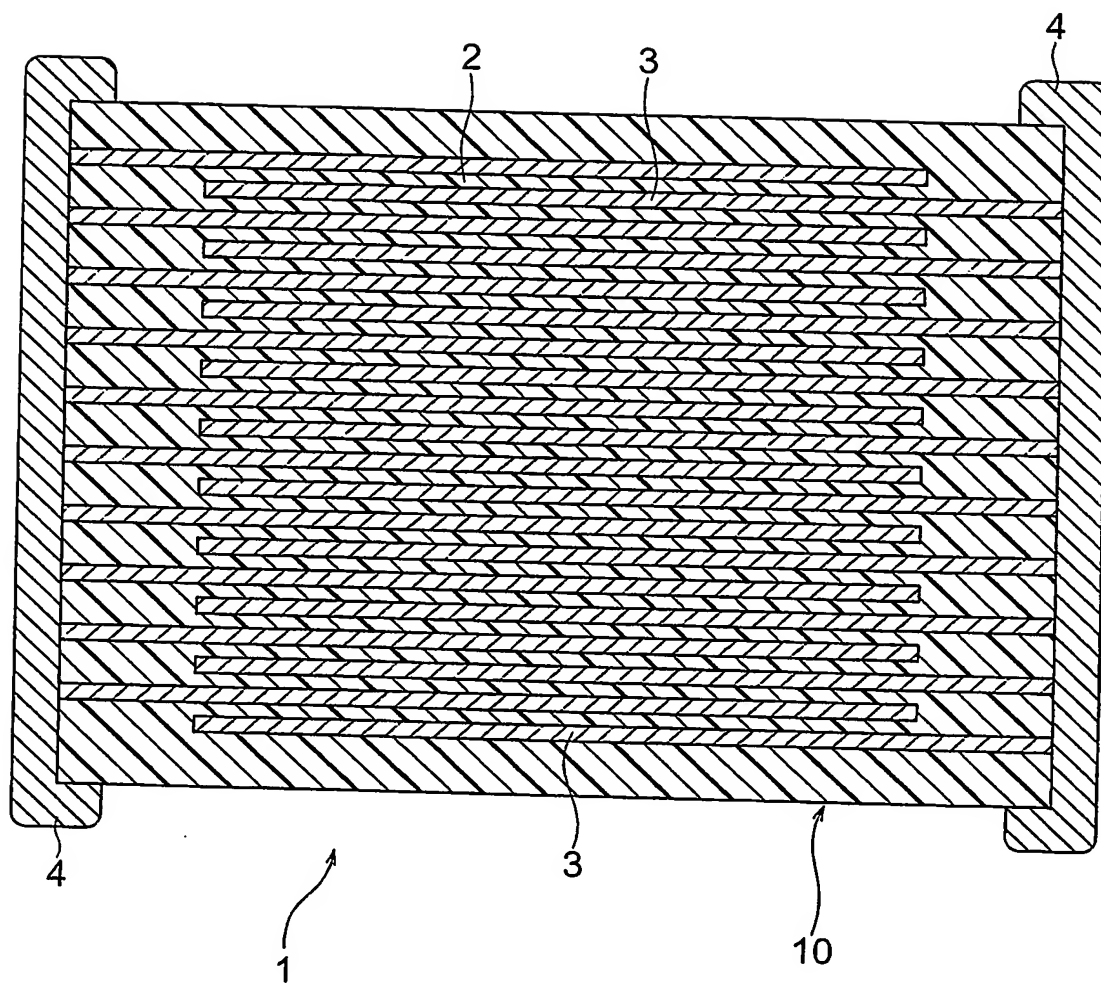


FIG. 2A

Hf無添加



平均粒径=3.2 μ m

FIG. 2B

Hf : 0.05mol%



平均粒径=1.5 μ m

FIG. 3

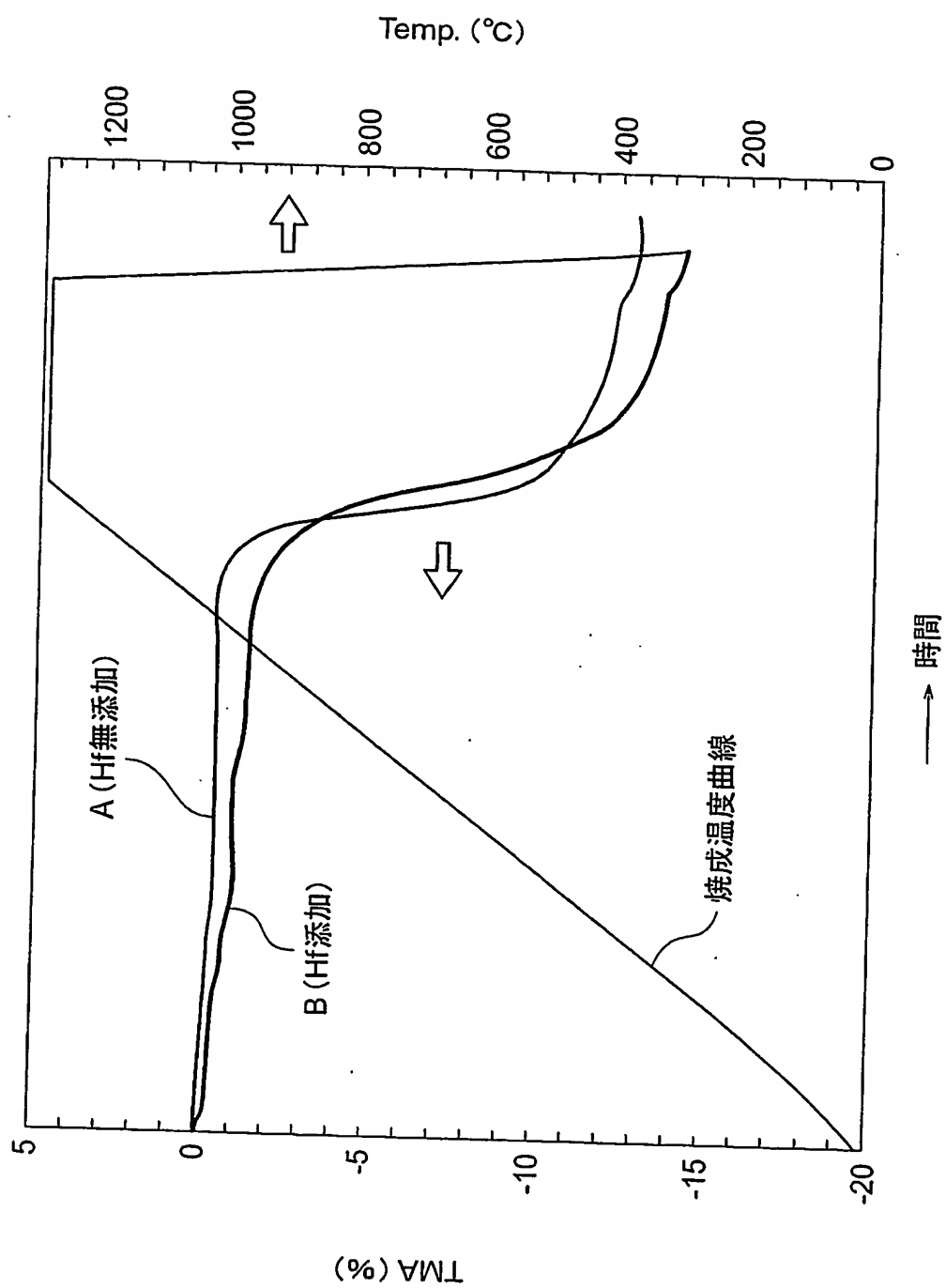


FIG. 4A

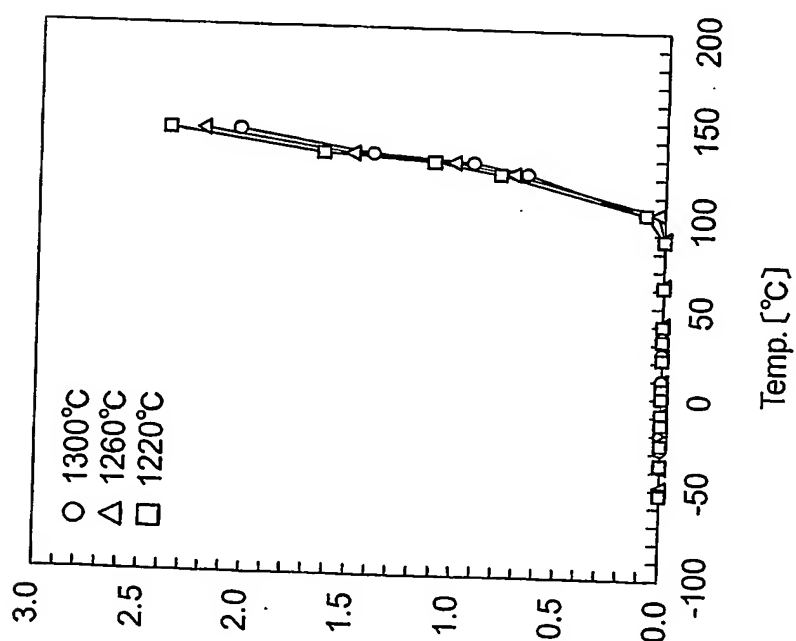
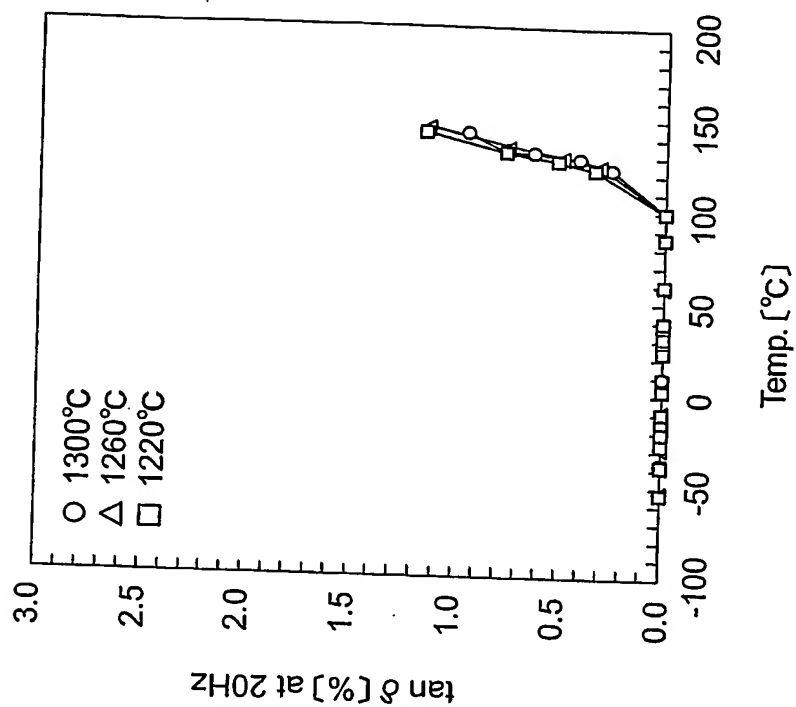


FIG. 4B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16178

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B35/49, H01B3/02, 3/12, H01G4/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B35/49, H01B3/02, 3/12, H01G4/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2001/0040784 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.), 15 November, 2001 (15.11.01), Page 15; Claims & JP 2001-351828 A	1-14 1-14
X Y	JP 6-321630 A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 22 November, 1994 (22.11.94), Page 2, column 1, Claims (Family: none)	1-14 1-14
Y	EP 0913843 A1 (TDK CORP.), 06 May, 1999 (06.05.99), Page 17; Claims & JP 2997236 B2	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
22 March, 2004 (22.03.04)

Date of mailing of the international search report
13 April, 2004 (13.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16178

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-101417 A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 21 April, 1998 (21.04.98), Page 2, column 1, Claims (Family: none)	1-14
A	US 5319517 A (TDK CORP.), 07 June, 1994 (07.06.94), Claims 14 to 18; Claims & JP 6-275459 A	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C04B35/49, H01B3/02, 3/12, H01G4/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C04B35/49, H01B3/02, 3/12, H01G4/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	US 2001/0040784 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.), 2001. 11. 15, 第15頁, Claims & JP 2001-351828 A	1-14 1-14
X Y	JP 6-321630 A (堺化学工業株式会社) 1994. 1. 22, 第2頁第1欄【特許請求の範囲】の項 (ファミリーなし)	1-14 1-14
Y	EP 0913843 A1 (TDK CORPORATION), 1999. 05. 06, 第17頁, Claims & JP 2997236 B2	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 03. 2004

国際調査報告の発送日

13. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 板谷 一弘

4T 8821

電話番号 03-3581-1101 内線 3464

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-101417 A (堺化学工業株式会社) 1998. 04. 21, 第2頁第1欄【特許請求の範囲】の項 (ファミリーなし)	1-14
A	US 5319517 A (TDK CORPORATION) 1994. 06. 07, 第14-18欄, Claims & JP 6-275459 A	1-14